

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-363232

(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl.

C08F299/00
C08F290/00
C08J 5/24
H01B 3/44

(21)Application number : 2001-166202

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 01.06.2001

(72)Inventor : KATO YUKIHIRO
TAKAOKA TOSHIAKI
AMAYA NAOYUKI

(54) CURABLE COMPOSITION, POLYMER INSULATING MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition useful for a polymer insulating material having excellent electrical insulating properties, dielectric characteristic such as dielectric constant, dielectric dissipation factor and heat resistance when cured, a curable composition to be an electrical insulating material especially suitable for a substrate, a polymer insulating material having excellent electrical insulating properties, dielectric characteristic such as dielectric constant, dielectric dissipation factor, and heat resistance, and an electrical insulating material especially suitable for a substrate by curing the curable composition.

SOLUTION: The curable composition for a polymer insulating material comprises a polydivinylbenzene. The curable composition for the polymer insulating material comprises at least ≥ 5 wt.% of a polydivinylbenzene having 200-100,000 number-average molecular weight. The curable composition for the polymer insulating material comprises the polydivinylbenzene obtained by polymerizing divinylbenzene in the presence of a sulfonate anion or a perchloric acid anion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-363232
(P2002-363232A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 F 299/00		C 0 8 F 299/00	4 F 0 7 2
290/00		290/00	4 J 0 2 7
C 0 8 J 5/24	C E T	C 0 8 J 5/24	C E T 5 G 3 0 5
H 0 1 B 3/44		H 0 1 B 3/44	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-166202(P2001-166202)

(22) 出願日 平成13年6月1日 (2001. 6. 1)

(71) 出願人 000004341
日本油脂株式会社
東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(72) 発明者 加藤 行浩
愛知県知多郡武豊町字西門8番地
(72) 発明者 高岡 利明
大分県大分市古国府1組-1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物、高分子絶縁材料、製造方法および基板

(57) 【要約】

【課題】 硬化すると電気絶縁性、誘電率や誘電正接等の誘電特性および耐熱性に優れた高分子絶縁材料用の硬化性組成物、特に基板に適した電気絶縁材料となる硬化性組成物を提供する。また、前記の硬化性組成物を硬化してなる、電気絶縁性、誘電率や誘電正接等の誘電特性および耐熱性に優れた高分子絶縁材料、特に基板に適した電気絶縁材料を提供する。

【解決手段】 ポリジビニルベンゼンを含有する高分子絶縁材料用の硬化性組成物および数平均分子量200~100000であるポリジビニルベンゼンを少なくとも50重量%以上含有する高分子絶縁材料用の硬化性組成物、さらに、スルホネートアニオンもしくは過塩素酸アニオンの存在下でジビニルベンゼンを重合して得られるポリジビニルベンゼンである前記の高分子絶縁材料用の硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリジビニルベンゼンを含有する高分子絶縁材料用の硬化性組成物。

【請求項 2】 数平均分子量 200～100000 であるポリジビニルベンゼンを少なくとも 50 重量%以上含有する高分子絶縁材料用の硬化性組成物。

【請求項 3】 スルホネートアニオンもしくは過塩素酸アニオンの存在下でジビニルベンゼンを重合して得られるポリジビニルベンゼンである請求項 1 または 2 に記載の高分子絶縁材料用の硬化性組成物。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 に記載の硬化性組成物を硬化して得られる高分子絶縁材料。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の高分子絶縁材料であって、絶縁抵抗が $3.0 \times 10^{14} \Omega$ 以上、比誘電率が 3.0 以下、誘電正接が 0.003 以下であることを特徴とする高分子絶縁材料。

【請求項 6】 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のポリジビニルベンゼンを含有する硬化性組成物を原料として、これに、必要に応じてその他の単量体、重合体、添加剤、充填材、重合開始剤を混合した後、加熱重合反応させることによって、所望の形状にした後、10分～20時間、30～250℃の条件下で硬化させることを特徴とする高分子絶縁材料の製造方法。

【請求項 7】 所望の形状にする方法が、予め一定形状のプリプレグを成形した後、そのプリプレグを積層して、所望とする成形により加熱、加圧する方法である請求項 6 に記載の高分子絶縁材料の製造方法。

【請求項 8】 請求項 4 または 5 に記載の高分子絶縁材料が構成材料として含まれてなる基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリジビニルベンゼンを含有する硬化性組成物、その硬化性組成物を硬化して得られる絶縁性、誘電特性および耐熱性に優れた高分子絶縁材料およびその製造方法並びにその高分子絶縁材料が構成材料として含まれてなる基板に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近の携帯情報通信機器の急増をきっかけに、情報通信量の増大に伴う情報処理機器の高性能化への要求が高まっている。すなわち、小型の携帯機器を用いて大量のデジタルあるいはアナログ情報を短時間に処理するために、情報処理機器を構成する各電子部品の高周波数化への対応が進められている。しかしながら従来の絶縁材料では、電気信号の伝送速度と伝送損失に限界があり、その結果機器の寸法とその情報処理能力に限界があった。そこで、伝送速度を高めるために低誘電率材料が提案され、伝送損失を低下させるために低誘電損失の材料が提案されている。例えば、誘電率、誘電正接が低いポリエチレンを初めとするポリオレフィンや誘電正接が低いポリスチレンがある。ところが、ポリオレフ

インについては耐熱性が不十分であり、ポリスチレンも耐熱性、耐溶剤性に問題があった。一方、特開平 9-31006 号公報には、耐熱性を改良するためにビニルベンジル基を有する硬化物が開示されているが、誘電率、誘電正接が高く満足な物性が得られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の第 1 の目的は、硬化すると、絶縁性、誘電特性および耐熱性に優れた高分子絶縁材料、特に基板に適した電気絶縁材料となる硬化性組成物を提供することである。本発明の第 2 の目的は、前記の硬化性組成物を硬化してなる、絶縁性、誘電特性および耐熱性に優れた高分子絶縁材料、特に基板に適した電気絶縁材料を提供することである。本発明の第 3 の目的は、前記の高分子絶縁材料の製造方法を提供することである。本発明の第 4 の目的は、前記の絶縁性、誘電特性および耐熱性に優れた高分子絶縁材料を用いた基板を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記のような問題点に鑑み、鋭意検討した結果、特定のポリジビニルベンゼンを用いると、前記の問題点を解決できることの知見を得て、本発明を完成した。すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔8〕のとおりである

〔1〕 ポリジビニルベンゼンを含有する高分子絶縁材料用の硬化性組成物。

〔2〕 数平均分子量 200～100000 であるポリジビニルベンゼンを少なくとも 50 重量%以上含有する高分子絶縁材料用の硬化性組成物。

〔3〕 スルホネートアニオンもしくは過塩素酸アニオンの存在下でジビニルベンゼンを重合して得られるポリジビニルベンゼンである前記の高分子絶縁材料用の硬化性組成物。

〔4〕 前記の硬化性組成物を硬化して得られる高分子絶縁材料。

〔5〕 前記の高分子絶縁材料であって、絶縁抵抗が $3.0 \times 10^{14} \Omega$ 以上、比誘電率が 3.0 以下、誘電正接が 0.003 以下であることを特徴とする高分子絶縁材料。

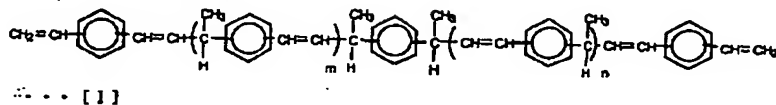
〔6〕 ポリジビニルベンゼンを含有する硬化性組成物を原料として、これに、必要に応じてその他の単量体、重合体、添加剤、充填材、重合開始剤を混合した後、加熱重合反応させることによって、所望の形状にした後、10分～20時間、30～210℃の条件下で硬化させることを特徴とする高分子絶縁材料の製造方法。

〔7〕 所望の形状にする方法が、予め一定形状のプリプレグを成形した後、そのプリプレグを積層して、所望とする成形により加熱、加圧する方法である前記の高分子絶縁材料の製造方法。

〔8〕 前記の高分子絶縁材料が構成材料として含まれてなる基板。

【0005】

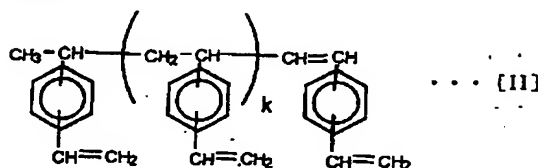
【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の高分子絶縁材料用の硬化性組成物は、ポリジビニルベンゼンを含有する硬化性組成物である。ここで、ポリジビニルベンゼンは、鎖状ポリジビニルベンゼンの代表的な製造方法については特開昭56-62808号公報に既に開示されており、スルホ



【0007】（ただし、式【I】においてm、nは0以上の整数を示す。）で示される鎖状ポリジビニルベンゼンと、下記式【II】

【0008】

【化2】



【0009】（式【II】においてkは1以上の整数を示す。）で示される側鎖にビニル基を有するポリジビニルベンゼンとさらに式【II】の橋かけ構造物が挙げられる。好ましくは、前記式【I】で示される鎖状ポリジビニルベンゼンである。ポリジビニルベンゼンの好ましい分子量の範囲はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で求めたポリスチレン換算の数平均分子量（Mn）で200～100000、より好ましくは300～30000である。ポリジビニルベンゼンの数平均分子量（Mn）が200より小さいと硬化物を得ることが難しく、数平均分子量（Mn）が100000より大きいと、成形性に問題があるので好ましくない。

【0010】前記鎖状ポリジビニルベンゼンの代表的な製造方法については特開昭56-62808号公報に開示されており、スルホネートアニオンもしくは、過塩素酸アニオンを生成させる酸およびその誘導体の存在下でジビニルベンゼンを重合させることにより得ることができるが、以下にその製造方法について詳細に説明する。原料物質のジビニルベンゼンはp-ジビニルベンゼンおよびm-ジビニルベンゼンのいずれを用いてもよく、またこれらの異性体の混合物も使用できる。スルホネートアニオンを生成させる酸の具体例としては、フルオロ硫酸、クロロ硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロエタンスルホン酸等が挙げられる。また、過塩素酸アニオンを生成させる酸およびその誘導体の具体例としては、過塩素酸、過塩素酸アセチル、過塩素酸ブチリル、ベンゾイルパークロレイト等が挙げられる。使用する触媒量（スルホネートアニオンもしくは過塩素酸ア

ネートアニオンもしくは過塩素酸アニオンの存在下でジビニルベンゼンを重合させることにより得ることができる。ポリジビニルベンゼンの化学構造としては、下記式

【I】

【0006】

【化1】

ニオンの使用量）は、ジビニルベンゼン100重量部に対して、0.01～10重量部とすることが好ましい。触媒量が0.01重量部未満の場合、反応速度が遅く、反応率が大きく低下し、オリゴマーが生成しにくいという欠点がある。また触媒量が10重量部を越えると発熱が大きくなり、反応温度の制御が難しくなり、ゲル化する傾向となる。反応温度は、-20℃～150℃の温度範囲内で任意に選択することができ、30℃～80℃とすることがより好ましい。反応温度が-20℃未満であると、反応が進まず、オリゴマーが生成しにくいという欠点がある。反応温度が150℃を越えると、下記式【II】で示される側鎖にビニル基を有するポリジビニルベンゼンが大量に生じ、これが更に橋かけ反応を惹起し、ゲル化する傾向がある。この際のゲル化は、前記式【II】で示される側鎖にビニル基を有するポリジビニルベンゼンが50重量%以上になった場合に起こる傾向にある。

【0011】反応溶液の取り扱いや反応速度制御の観点から反応は、溶媒の存在下で行うことが好ましい。溶媒の具体例としては、ベンゼン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素；n-ヘキサンのような飽和脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような飽和脂環式炭化水素；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエタン等のハロゲン化溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、1種または2種以上を選択して用いることもできる。

【0012】ジビニルベンゼンの濃度は、通常0.1～30重量%、好ましくは0.2～20重量%である。濃度が0.1重量%未満ではオリゴマーが生成しにくいという欠点があり、また30重量%より多い場合は、ゲル化する傾向にある。本発明の高分子絶縁材料用の硬化性組成物は、前記のようにして得られたポリジビニルベンゼンを含有する。特に、本発明の硬化を損なわない範囲において、50重量%以上含有する。

【0013】本発明の高分子絶縁材料は、前記のポリジビニルベンゼンを含有する硬化性組成物を硬化することによって容易に得ることができる。硬化方法としては、熱、光、電子線等による方法がある。加熱による場合、硬化温度は100℃以上で、硬化時間は10分以上であ

る。硬化温度を100℃より低い温度にしたり、硬化反応を促進する目的で触媒として重合開始剤を予め配合させることができる。

【0014】前記重合開始剤としては、有機過酸化物またはアゾ系化合物が挙げられる。これらの開始剤は、1種または2種以上を用いることができる。これらの重合開始剤は金属を含まないため、得られた高分子絶縁材料の電気的性能に影響を及ぼさない。このような重合開始剤として、例えば、有機過酸化物としては、過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシピバレート、過酸化ラウロイル、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルパーオキシソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-3等が挙げられる。また、アゾ系化合物としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等が挙げられる。これらの重合開始剤のうち、過酸化ベンゾイル、ジクミルパーオキサイド、1,1'-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-3または2,2'-アゾビスイソブチロニトリルは重合開始能が高いことから好ましい。また、重合開始剤の使用量は、硬化性組成物に対して通常0.1~10重量%、好ましくは0.5~9重量%、さらに好ましくは1~7重量%である。この使用量が0.1重量%未満の場合には重合開始能が十分に発揮されず、10重量%を越えると重合後の高分子絶縁材料中に重合開始剤或いは開始剤断片が残存して高分子絶縁材料の物性が低下する場合がある。

【0015】本発明においては、ポリジビニルベンゼン含有する硬化性組成物中にさらに、本発明の効果を損なわない範囲において、ビニル系単量体、架橋性単量体、その他の重合体を硬化性組成物中に加えることができる。これらの添加物は、硬化性組成物の粘度の改善、成形した高分子絶縁材料の機械的強度の改善、平滑性の改善および塗膜と基材との密着性を調整する目的で加えることができる。

【0016】前記ビニル系単量体の具体例としては、p-tert-ブチル安息香酸ビニル、安息香酸ビニル、

酢酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン、o-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、α-ビニルナフタレン等の芳香族ビニル類；tert-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルビニルケトン、イソブチルビニルケトン等のアルキルビニルケトン類；イソブチレン、1-ブテン等のオレフィン類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸又はそのエステル類；アクリロニトリル等のビニルシアン類；、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸等の不飽和二塩基酸；フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジtert-ブチル、フマル酸ジシクロヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジtert-ブチル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸ジシクロヘキシル等の不飽和二塩基酸のエステル類等、その他の公知のラジカル重合性単量体等を好ましく挙げるることができる。

【0017】また、前記架橋性単量体は炭素間二重結合を1分子内に2個以上有する単量体が挙げられる。具体的には例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、マレイミド基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基等を有する架橋性の単量体である。具体的には、ブタジエン、イソプレン等の多官能オレフィン；ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA型のジ(メタ)アクリレート、ウレタンジ(メタ)アクリレート、エポキシジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、フェノールノボラック型エポキシ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート；ジビニルベンゼン、ビスフェノールA型のビニルベンジルエーテル等の多官能ビニル単量体；1,3-フェニレンビスマレイミド、4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド等の多官能マレイミド；1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、2,2-ジメチルヘキサジオールジビニルエーテル等の多官能ビニルエーテル；1,4-シクロヘキサジカルボン酸ジビニル、フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジビニル等の多官能ビニルエステル等が挙げられる。なおここで、(メタ)アクリレートは、アクリレートまたは/およびメタクリレートを意味する。

【0018】更に前記その他の重合体としては、ビニル単量体の単独重合物または共重合物や、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、不飽和ポリエステル、シアネートエステル樹脂等の熱硬化性樹脂

の前駆体や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテン等のポリオレフィン、ポリイミド樹脂前駆体、ブチラール樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、ポリカーボネート、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水添スチレン-イソブレンブロック共重合体等の熱可塑性エラストマー等の熱可塑性樹脂を挙げることができる。その他の重合体を添加する際には、重合体を溶解させる有機溶剤を用いて硬化性組成物に添加してもよい。このようなビニル系単量体、架橋性単量体、その他の重合体は、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。ビニル系単量体、架橋性単量体、その他の重合体の添加量は、硬化性組成物に対し50重量%以下が好ましく、30重量%以下がさらに好ましい。この添加量が50重量%より多くなると、ビニル系単量体、架橋性単量体を用いた場合に誘電率と誘電正接の上昇とさらに耐熱性の低下を招き、その他の重合体を用いた場合には粘度の上昇による塗布性の低下、塗膜の基材との密着性の低下、フィルムの機械的強度の低下等を招くので好ましくない。

【0019】また、塗布性を改良するために、必要に応じて混合物に対して硬化に影響のない程度にシリコンオイル等のレベリング剤を添加したり、有機溶媒に溶解分散または水に乳化分散させたものを使用してもよい。さらに、電気絶縁性に影響ない程度に添加剤として、染料、顔料、チクソトロピー賦与剤、可塑剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、カップリング剤等を硬化性組成物に含ませてもよい。また、線膨張係数、耐熱性、導体との密着性や加工性を調整するために充填材を添加してもよく、充填材としてはシリカ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の無機化合物や、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリイミド等の熱硬化性樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水添スチレン-イソブレンブロック共重合体等の熱可塑性樹脂粉末を用いることができる。

【0020】以下、本発明における硬化性組成物を硬化した高分子絶縁材料の製造方法について詳細に説明する。

＜高分子絶縁材料の製造方法＞前記の高分子絶縁材料を製造するには、前記のポリジビニルベンゼンを原料として用い、通常の加熱硬化法により硬化させることができる。具体的には、ポリジビニルベンゼンを含有する硬化性組成物に、必要に応じてさらにその他の添加剤、充填材等を添加しこれらを容器中で混合する。これを10分～20時間、30～250℃、好ましくは50～200℃で加熱重合反応させることによって、所望の形状の高

分子絶縁材料を得ることができる。この場合、予め一定形状のプリプレグを成形した後、そのプリプレグを積層し、所望とする成型型により加熱、加圧して高分子絶縁材料を得ることができる。ポリジビニルベンゼンが固体の場合、有機溶剤を用いて溶解させ、所望の形状にした後、有機溶剤を除去させ、上記と同様の条件で硬化させればよい。このように有機溶剤を用いた場合でも重合反応を開始する前に有機溶剤を除去してしまうため、重合反応時の有機溶剤や反応後の残存有機溶剤による影響をなくすることが可能である。

【0021】前記有機溶剤は、具体的には例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；*n*-ヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素系溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタン、クロロベンゼン、トリフルオロトルエン等のハロゲン系溶剤；テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、酢酸ブチル等の溶媒が挙げられる。これらの有機溶剤は、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。これらの有機溶剤の含有量は、硬化性組成物中に10～90重量%であることが好ましい。有機溶剤の含有量が10重量%より少ない場合は、溶液の粘度が極端に高くなるため、加工が難しくなる。一方、有機溶剤の含有量が90重量%を越える場合は、除去する有機溶剤量が非常に多くなり、作業操作性に問題が生じる。

【0022】加熱硬化条件は、反応の状態に応じて変化させてもよい。また、プレス等により加圧しながら硬化させてもよい。反応が進むにつれて硬度が増していくため、プレス圧や、反応温度、反応時間を変えながら硬化させることによって、より均一な硬化物を得ることができる。

【0023】次に本発明の高分子絶縁材料の用途について説明する。

＜高分子絶縁材料の用途＞本発明の高分子絶縁材料は、絶縁フィルムとして、あるいはガラス織布等に含浸させたフィルムとしたり、さらにはバルク状の成形体や積層体等種々の形態で用いることができる。その用途としては、電子部品搭載用のオンボード基板、基板用の銅張積層体、回路内蔵基板、アンテナ基板や、CPU用オンボード基板等の電子関連基板（以下、これら全てに対して単に基板と略す。）が挙げられる。次に各用途について説明する。

（絶縁フィルム）本発明の硬化性組成物を、樹脂フィルム、ガラス板、シリコンゴム板、金属板等の上に塗布し、熱硬化させることによって絶縁フィルムを形成することができる。塗布法としては、スピンコート法、ディップコート法、カーテンコート法、ロールコート法、ス

クリーン印刷コート法等を適用することができる。また、硬化性組成物を、無機繊維、無機充填材、有機繊維や不織布に含浸させた後に熱硬化し、繊維との複合したフィルムを得ることもできる。無機繊維としてはEガラス、Cガラス、Aガラス、Sガラス、Dガラス、Qガラス等の各種ガラス繊維が挙げられる。また、無機充填材としては溶融シリカ、炭酸カルシウム等が挙げられる。さらに、有機繊維としては、アラミド繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維等が挙げられ、さらには不織布としては、アラミド、芳香族ポリエステル等が挙げられる。前記基材に塗布含浸する際には通常溶剤が用いられる。用いられる溶剤は、前記と同様のものが使用でき、溶媒の含有量についても前記と同様の範囲のものが使用できる。

【0024】（積層体）積層体は、上記フィルムを所望の厚みとなるよう積層して形成することができる。具体的には、熱硬化させた上記フィルムと本発明の硬化性組成物を層間接着剤として用いて交互に積層した後、そのものをプレスやロール等を用いて熱圧着することにより積層体が得られる。

（基板）基板は前記積層体の表面に金属導体層を形成することによって得ることができる。金属導体層に用いられる金属は、導電性を有する金属であれば特に制限されないが、例えば、銅、ニッケル、銀、金等の導体が好ましく挙げられる。基板上に金属導電層を形成する方法としては、導体箔接着法、無電解めっき法、電解めっき法、真空蒸着法、導電性ペースト塗布法等が用いられる。その金属導体層の厚みは、1～100μmが好ましい。

【0025】また、単層のプリント配線板を作製する場合、作業性および製造コストの点で金属導体層として導体箔が好ましい。フィルムおよび導体箔の積層方法は前記基板の作製方法と同様の手法を用いることができ、具体的には硬化フィルムと層間接着剤の交互積層体の片面または両面に層間接着剤を用いて導体箔を張り合わせるによって作製することができる。さらに、多層のプリント配線板は、回路形成、スルーホール形成およびめっき形成した単層のプリント配線板を積層することによって作製することができる。金属導体層を回路に形成するときには、金属導体層を表面に有するフィルムまたは基板を所定の形状にエッチングしてパターン化を行ってから積層、プレス成形する。また、積層体上にシルクスクリーン印刷機等のパターン印刷機を用いて、エッチングレジストを回路パターンに従って印刷した後、めっきを形成させ、エッチングレジストを剥がして回路パターンを形成する方法も可能である。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例に示す重合組成物、ビニル系単量体、架橋性単量体、その他の重合体、

重合開始剤の略号と化合物名称を下記に示す。

＜重合組成物＞

PDVB：ポリジビニルベンゼン、

VB：ビニルベンジル樹脂、

＜ビニル系単量体＞

St：スチレン、

p-MeSt：p-メチルスチレン、

MMA：メタクリル酸メチル、

＜架橋性単量体＞

BDA：1, 4-ブタンジオールジアクリレート、

BPDA： $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O}\phi\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\phi\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}$

$\text{OCH}=\text{CH}_2$ （なお、 ϕ はフェニル基を表す。）

TMPTE：トリメチロールプロパントリメタクリレート、

PhBMI：4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、

＜その他の重合体＞

SIS#2002：クラレ（株）製 スチレン-イソプレノブロック共重合体、

（商品名：セプトン2002）、

＜重合開始剤＞

BPO：ベンゾイルペルオキシド、

AIBN：アゾビスイソブチロニトリル、

PH3M：1, 1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、

TBPZ：tert-ブチルペルオキシベンゾエート、

＜有機溶剤＞

Tol：トルエン。

【0027】＜硬化性組成物の配合および高分子絶縁材料＞

実施例1-1；PDVBの合成

温度調節器、攪拌装置および冷却コンデンサーを備えた3リットルのセパラブルフラスコにジビニルベンゼン26g（新日鐵化学（株）製DVB-960、純度97%）、トリフルオロメタンスルホン酸0.15g（和光純薬工業（株）製）、ベンゼン2リットルを仕込み、乾燥窒素中、70℃で反応させた。次に、アンモニア性メタノールで反応を停止し、ベンゼンを減圧除去した後、収率98%でPDVBを得た。生成物の確認は $^1\text{H-NMR}$ （核磁気共鳴スペクトル）で行い、式[I]で示される構造のPDVBであることを確認した。さらにこの生成物の分子量について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で次の条件で測定したポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）は2000であった。なお、この試料を単独で、または、この試料と他の成分と配合し、硬化性組成物として用いた。

＜GPC測定条件＞

装置；（株）島津製作所製 示差屈折計検出器：RI-10AD、

(株)島津製作所製 液体クロマトグラフLC-10AD、
カラム；ポリマー ラボラトリー (株) PLgel 10 μ m Mixed B 30 cm \times 2、
測定温度；40℃、
移動相；THF、
流速；1.0 ml/min。

【0028】実施例1-2；高分子絶縁材料の合成
実施例1-1で得られたPDVB10.0 gをシリコーンゴム製のスペーサーで仕切った2枚のガラス板の間に注入して、120℃、10時間硬化し、長さ12 cm、幅10 cm、厚さ0.8 mmのシートを得た。一方、スピンコーター (MIKASA (株) 製MIKASASP INCOATER1H-D3) を用いてシリコンウェハー ((株) 協同インターナショナル製) 上に上記重合組成物を塗布し、窒素置換したガラスセル内で上記と同様の条件により硬化させて、厚さ100 μ mのフィルムを得た。

【0029】1. <絶縁抵抗の評価>
JIS K 6911に従い、前記シートを切断して40 mm \times 20 mm \times 0.8 mmの短冊を作製した。直径5 mmの穴2個をそれぞれの中心間距離が15 mmとなるようにあけ、その穴にテーパピンを押し込み一対の電極とした。直流500 Vを測定電圧として用いて1分間の充電後絶縁抵抗を測定した。

2. <誘電特性の評価>
前記シートを切断して10 cm \times 1.0 mm \times 0.8 mmのスティックを作製した。これを空洞共振器振動法複素誘電率評価装置 ((株) 関東電子応用開発製) を用いて、測定周波数が2 GHzの時の比誘電率及び誘電正接を測定した。

3. <はんだ耐熱性の評価>
前記フィルムを切断して50 mm \times 3 mm \times 100 μ mの短冊を作製した。これを260℃のはんだ浴 (TAIYO ELECTRIC IND. CO., LTD製POT-200C) に120秒間浸漬し、外観を次の基準により評価した。色、形状の変化がないものを○とし、それ以外は×とした。

4. <吸水性の評価>

前記フィルムを切断して50 mm \times 50 mm \times 100 μ mのフィルムを作製し、JIS K 6911に従い吸水率 (%) を測定した。

【0030】実施例2-10

表1に示すように、ビニル系単量体、架橋性単量体、その他の重合体、重合開始剤の種類および配合量を変えて、実施例1-2の硬化温度を70℃に代えた以外は、実施例1と同様にして試料を作製して、各特性を評価した。配合および結果を表1に示す。

【0031】比較例1-1；VBの合成

温度調節器、攪拌装置、冷却コンデンサーおよび滴下ロートを備えた1リットルの4つ口フラスコにポリフェノール (日本石油化学 (株) 製PP-700-300) を79.3 g、ビニルベンジルククロライド42.7 g (セイメケミカル (株) 製CMS-AM)、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド2.4 g、2,4-ジニトロフェノール0.038 g、メチルエチルケトン200 gを仕込み、攪拌溶解し、液温を75℃にし、水酸化ナトリウム水溶液 (水酸化ナトリウム20 g/水20 g) を20分滴下し、さらに75℃で4時間攪拌を続けた。次に、10%塩酸水溶液でフラスコ内容物を中和した後、トルエン100 gを追加し、有機層を300 mlの水で3回洗浄し、メチルエチルケトン、トルエンを減圧除去した後、反応物を300 mlのメタノールに沈殿した結果、収率95%でVBを得た。

比較例1-2；硬化物の作製

前記の比較例1-1で得られたVB10.0 gを120℃で熔融し、これをシリコーンゴム製のスペーサーで仕切った2枚のガラス板の間に注入して、120℃、2時間硬化し、さらに150℃、2時間、且つ180℃、2時間アフターキュアして長さ12 cm、幅10 cm、厚さ0.8 mmのシートを得た。一方、スピンコーターを用いてシリコンウェハー上に上記硬化組成物を塗布し、窒素置換したガラスセル内で上記と同様の条件により硬化させて、厚さ100 μ mのフィルムを得た。これらを実施例1と同様にして評価し、配合および結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

表1

		実 施 例										比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1
組 成 単 位	重合組成物	PDVB 10.0	PDVB 10.0	PDVB 9.0	PDVB 9.0	PDVB 9.0	PDVB 9.0	PDVB 8.0	PDVB 8.0	PDVB 9.0	PDVB 8.0	VB 10.0
	ビニル系 単量体	-	-	St 1.0	p-MeSt 1.0	NMA 1.0	-	-	-	-	-	-
	架橋性 単量体	-	-	-	-	-	EDA 1.0	BPDA 2.0	TMPTB 2.0	PhBMi 1.0	-	-
	その他 重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	SIS- 2002 2.0	-
	重合 開始剤	-	BPO 0.5	BPO 0.5	AIBN 0.5	PhSM 0.3	AIBN 0.5	PhSM 0.3	BPO 0.5	PhSM 0.3	PhSM 0.3	-
結 果	絶縁 抵抗 Ω $\times 10^{-14}$	3.8	8.5	3.6	3.2	3.1	3.8	5.3	4.6	5.5	3.9	2.2
	比誘電 率	2.38	2.39	2.39	2.41	2.43	2.46	2.49	2.48	2.47	2.46	2.75
	誘電 正接	0.0009	0.0009	0.001	0.001	0.0018	0.0015	0.002	0.002	0.0015	0.0009	0.005
果	はんだ 耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	吸水率 (%)	0.27	0.28	0.30	0.30	0.28	0.33	0.28	0.30	0.29	0.30	0.39

【0033】なお、表中絶縁抵抗として示した数値は、測定値に $\times 10^{-14}$ 倍した値を示した。以上の結果より表1に示したように、実施例1～10の高分子絶縁材料は絶縁抵抗は従来のものと同程度であるが、特に誘電特性（比誘電率、誘電正接）、はんだ耐熱性および吸水率のいずれも良好であった。これに対し、DBVのみを用いた比較例3（後述）では、成形品が得られず、また重合組成物としてVBを用いた比較例1の場合は数値が高く誘電特性に問題があることが分かる。

【0034】実施例11；積層体の評価

実施例1で得られたPDVB 600重量部をトルエン400重量部に溶解し、加圧濾過によってワニスを調製した。このワニスをガラス織布（20cm角、厚さ $60 \pm 2 \mu\text{m}$ 、旭シュエーベル（株）製Eガラス）8枚に含浸させた。各シートを40℃の乾燥機中にてトルエン残存量が5～20重量%になるまで乾燥し、これを8枚重ねさらにその上下両側に厚さ $18 \mu\text{m}$ の銅箔（福田金属箔粉工業（株）製）を重ね、5MPa、150℃、2時間、次いで170℃、2時間の条件でプレス成形した。その結果、厚さ0.8mmの積層体を得た。

5. ＜絶縁抵抗の評価＞

両面の銅箔をエッチングによって除き、JIS C 6481に従い40mm \times 20mmのシートにカットし、直径5mmの穴2個を15mmの間隔にあげテーパーピンを押し込み電極とした。直流500Vを測定電圧として用いて1分間の充電後絶縁抵抗を測定した。

6. ＜誘電特性の評価＞

両面の銅箔をエッチングによって除き、10cm \times 1.0mmのスティックにカットし、これについて空洞共振器振動法複素誘電率評価装置を用い、測定周波数が2G

Hzのときの比誘電率および誘電正接を測定した。

7. ＜はんだ耐熱性の評価＞

50mm \times 3mmのシートにカットし、これを260℃のはんだ浴に120秒間浸漬し、外観を評価した。色、形状の変化がないものを○とし、それ以外を×とした。

8. ＜吸水性の評価＞

両面の銅箔をエッチングによって除き、JIS C 6481に準拠して50mm \times 50mmのシートにカットして吸水率(%)を測定した。以上の配合および評価結果を表2に示す。

【0035】実施例12～14；架橋性単量体、重合開始剤の種類および配合量を代えた以外は実施例11と同様に試料を作製し、各特性を評価した。それらの配合および評価結果を表2に示す。

【0036】比較例2

比較例1で調製したVB500重量部をトルエン500重量部に溶解し、加圧濾過によってワニスを調整した。このワニスをガラス織布8枚に含浸させた。各シートを40℃の乾燥機中にてトルエン残存量が5～20重量%になるまで乾燥し、シート8枚を重ね、さらにその両側に厚さ $18 \mu\text{m}$ の銅箔を重ね、5MPa、120℃、2時間、次いで150℃、2時間さらに180℃、2時間の条件でプレス成形した。その結果、厚さ0.8mmの積層体を得た。この積層体を用いて実施例11と同様に試料を作製し、各特性を評価した。その配合および結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

表 2

		実 施 例				比較例
		1 1	1 2	1 3	1 4	2
組 成 単 位 重 量 部	重合 組成物	PDVB 600	PDVB 600	PDVB 550	PDVB 550	VB 500
	架橋性 単量体	-	-	BPDA	PhBMI	-
	有機 溶媒	tol 400	tol 400	tol 400	tol 400	tol 400
	重合 開始剤	-	TBPZ 20	TBPZ 20	Ph3M 20	-
結 果	絶縁 抵抗 Ω $\times 10^{-14}$	2.6	2.4	4.5	4.8	1.5
	比誘電 率	2.89	2.95	2.99	2.99	3.31
	誘電 正接	0.0025	0.0025	0.003	0.003	0.008
	はんだ 耐熱性	○	○	○	○	○
	吸水率 (%)	0.13	0.13	0.14	0.15	0.23

【0038】なお、表中絶縁抵抗として示した数値は、測定値に $\times 10^{-14}$ 倍した値を示した。表2に示したよ

うに、ポリジビニルベンゼンを用いた実施例11～14の積層体は、絶縁抵抗、誘電特性（比誘電率、誘電正接）、はんだ耐熱性及び吸水率のいずれも良好であった。これに対し、ビニルベンゼンを用いた比較例2は誘電特性が問題であることが明らかとなった。

【0039】比較例3；ジビニルベンゼンの硬化 DBV10.0gおよびBPO 0.5gをシリコーンゴム製のスパーサーで仕切った2枚のガラス板の間に注入して、120℃、10時間で硬化しようと試みたが、クラックが入り、きれいな成形品としては得られなかった。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、次のような効果を発揮することができる。本発明の硬化性組成物は、ポリジビニルベンゼンを含有し、硬化すると、電気絶縁性、誘電率や誘電正接等の誘電特性および耐熱性に優れる絶縁材料となる。本発明の高分子絶縁材料は、電気絶縁性、誘電率や誘電正接等の誘電特性および耐熱性に優れている。本発明の高分子絶縁材料の製造方法は、ジビニルベンゼンを予め予備重合してあるポリジビニルベンゼンを用いているので、高分子絶縁材料を効率よく製造することができる。さらに、本発明の基板は、前記の高分子絶縁材料を用いているので、その優れた電気特性等の効果をプリント配線基板などに発揮させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 天谷 直之
埼玉県戸田市下前2-1-5

Fターム(参考) 4F072 AA07 AD05 AE01 AE08 AF24
AH06 AJ11 AJ22 AK05 AL14
4J027 AA08 AJ01 BA18 CC02 CD06
5G305 AA06 AB10 AB24 BA18 CA01
CA02 CA12 CA15 CA27 CA47
CB06 CB22 CB25 CD01 CD06
CD08 CD09 CD13 CD18 DA22